

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY**

**As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.**

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10289478

(43)Date of publication of application: 27.10.1998

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number: 09098789

(71)Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing: 16.04.1997

(72)Inventor:

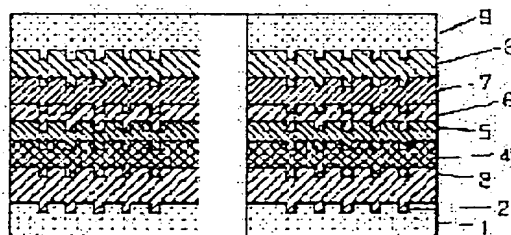
AKIYAMA TETSUYA  
ONO EIJI

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve recording erasing repeatability by providing a protective layer consisting essentially of one of elements constituting a recording layer at least on one side of the recording layer and making nitrogen content in the vicinity of the boundary surface between the protective layer and the recording layer smaller than the average nitrogen content of the recording layer.

SOLUTION: This optical information recording medium is constituted so as to form an under layer 3 containing a ZnS-SiO<sub>2</sub> and having 100 nm film thickness, the protective layer 4 containing a Ge-N and having about 20 nm film thickness, the recording layer comprising a Ge.Sb.Te alloy thin film and having about 20 nm thickness, an upper layer 6 containing a



ZnS-SiO<sub>2</sub> and having about 30 nm film thickness and a reflecting layer comprising an Al alloy and having about 100 nm film thickness on a polycarbonate made transparent substrate 1 by sputtering and to be provided with a protective substrate 9 with an adhesive 8. In such a case, the protective layer 4 is formed by film forming in an Ar.N<sub>2</sub> of 10 mTorr pressure by magnetron sputtering of 500 W discharge electric power to have about 15 nm thickness and successively film forming with the remaining 5 nm thickness by switching the discharge electric power to 1000 W.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

---

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

[DETAIL](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 8 9 4 7 8

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 1 0 月 2 7 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所		
G11B 7/24	535		G11B 7/24	535	G	
	522			522	R	
	534			534	M	
7/26	531		7/26	531		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 9 8 7 8 9  
(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 4 月 1 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 2 1  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
(72) 発明者 秋山 哲也  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内  
(72) 発明者 大野 鋭二  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

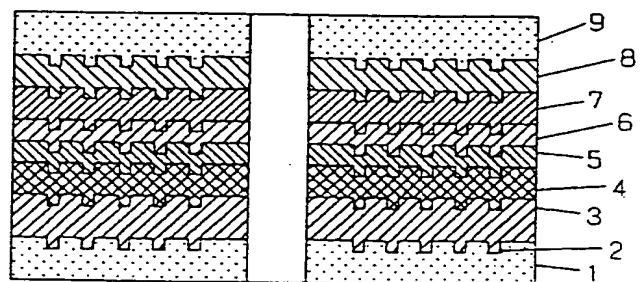
保層濃度勾配有.

(54) 【発明の名称】 光学式情報記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐環境性とオーバーライト特性がともに優れた光学式情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 記録層 5 の基板 1 側に S i 窒化物を主成分とする保護層 4 を設け、保護層 4 と記録層 5 との界面付近での窒素の含有率を、保護層 4 の平均的な窒素の含有率よりも少なくする。



記  
係  
N<sub>2</sub>濃度  
↓  
下

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に少なくとも、エネルギービームの照射によって光学的に検出可能な状態変化を可逆的に起こす記録層と、記録層の少なくとも一方の側に前記記録層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、SiまたはGeの何れかの窒化物を主成分とする保護層を備えた光学式情報記録媒体であって、前記記録層と前記保護層の少なくとも一方との界面付近での窒素の含有率が、当該保護層の窒素の平均含有率よりも少ないことを特徴とする光学式情報記録媒体。

【請求項2】 記録層と前記記録層に接する少なくとも一方の保護層との界面付近での窒素の含有率が、連続的に変化していることを特徴とする請求項1記載の光学式情報記録媒体。

【請求項3】 少なくとも一方の保護層が、窒素の含有率が異なる複数の薄膜で構成されていることを特徴とする請求項1記載の光学式情報記録媒体。

【請求項4】 記録層がGe、Sb、Teを主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項1記載の光学式情報記録媒体。

【請求項5】 保護層がGe-Nを主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項1記載の光学式情報記録媒体。

【請求項6】 透明基板上に少なくとも、エネルギービームの照射によって光学的に検出可能な状態変化を可逆的に起こす記録層と、記録層の少なくとも一方の側に前記記録層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、SiまたはGeの何れかの窒化物を主成分とする保護層をスパッタリングによって形成する光学式情報記録媒体の製造方法であって、前記保護層の少なくとも一方の形成時において、前記保護層の主成分またはその窒化物からなるターゲットを用い、希ガスと窒素成分を有するガスの混合ガス中で反応性スパッタにより成膜し、記録層との界面付近で一時的にスパッタ電力を大きくすることを特徴とする光学式情報記録媒体の製造方法。

【請求項7】 透明基板上に少なくとも、エネルギービームの照射によって光学的に検出可能な状態変化を可逆的に起こす記録層と、記録層の少なくとも一方の側に前記記録層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、SiまたはGeの何れかの窒化物を主成分とする保護層をスパッタリングによって形成する光学式情報記録媒体の製造方法であって、前記保護層の少なくとも一方の形成時において、前記保護層の主成分またはその窒化物からなるターゲットを用い、希ガスと窒素成分を有するガスの混合ガス中で反応性スパッタにより成膜し、記録層との界面付近で一時的に前記混合ガス中の窒素成分を有するガスの割合を少なくすることを特徴とする光学式情報記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光等のいわゆるエネルギービームの照射により、情報の記録、再生及び消去を行う光学式情報記録媒体、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 大容量で高密度なメモリとして光学式情報記録媒体が注目されており、現在書換えが可能な消去型と呼ばれるものの開発が進められている。この消去型光学式情報記録媒体の一つとして、アモルファス状態と結晶状態の間で相変化する薄膜を記録層として用い、レーザー光の照射による熱エネルギーによって情報の記録及び消去を行うものがある。

【0003】 この記録層用の相変化材料としては、Ge、Sb、Te、In等を主成分とする合金膜が一般的に知られており、例えばGeSbTe、GeSbTeSe、InSb、InSbTe、InSbTeAg等がある。

【0004】 情報の記録は、一般的に記録層の部分的なアモルファス化によってマークを形成して行い、消去はこのアモルファスマークの結晶化によって行う場合が多い。アモルファス化は、記録層を融点以上に加熱した後一定値以上の速さで冷却することによって行われる。また、結晶化は記録層を結晶化温度以上、融点以下の温度に加熱することによって行われる。

【0005】 そしてこの記録層の上下に誘電体層を設けるのが一般的である。この誘電体層の目的は、第一に瞬間的に融点以上に昇温する記録層の熱から基板を保護するとともに記録層の変形や破損を防止する熱機械的な保護作用であり、第二に光干渉効果により記録情報の再生時に十分な信号強度を得る光学的作用であり、第三に記録時に良好な形状のアモルファスマークを形成するのに適した冷却速度を実現する熱的作用である。そのためにこの誘電体材料に要求される特性は、十分な耐熱性、大きな屈折率、適当な熱伝導率等である。これらの条件を満たす材料として、例えばZnS-SiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等が多数提案されている。

【0006】 図3は従来の消去型光学式情報記録媒体の一例の断面図であり、中心孔を有し案内溝11を具備した円盤状の透明基板10上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなり、膜厚約120nmの基板側誘電体層（以下、下引層と称す）12、Ge・Sb・Te合金薄膜からなり、膜厚約20nmの記録層13、ZnS-SiO<sub>2</sub>からなり、膜厚約30nmの反射層側誘電体層（以下、上引層と称す）14、Al合金からなり、膜厚約150nmの反射層15を形成し、その上に接着剤16を介して保護基板17を設けたものである。

【0007】 Ge・Sb・Te合金は極めて結晶化速度が速いため、単一のレーザー光の強度を変調して照射するだけでアモルファス化及び結晶化ができる。したがって、この光学式情報媒体は、一般にオーバーライトと呼ば

れる単一のレーザー光による情報の書換えが可能である。この時、下引層12、上引層14の膜厚は、光干渉効果により再生時に十分な信号強度が得られるとともに、記録時に良好な形状のアモルファスマークを形成するに十分な記録層の冷却速度が得られるように設計されている。

【0008】このような光学式情報記録媒体では、一般的に記録層は形成時にはアモルファス状態になっているため、使用前に予め結晶状態にしておく必要がある。この処理を初期化と呼ぶ。この初期化は、光学式情報記録媒体を回転させながらスポット径数十 $\mu\text{m}$ に成形されたArレーザーを照射する等して、全面にわたって記録層を結晶化する方法が一般的である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図3に示した従来の光学式情報記録媒体に記録消去を繰り返すと、再生時の信号振幅が徐々に小さくなり、情報の読み取りに誤りが生じる場合があるという課題があった。この原因として、記録層と下引層との界面または記録層と上引層との界面で相互拡散が生じ、記録層の組成が変化することが考えられる。

【0010】これに対して、下引層及び上引層にSi、N等の窒化物を用いた場合は、初期化し、室温環境から例えば90℃80%RHといった高温高湿に保たれた恒温恒湿槽中への投入及び取り出しの繰返しを行った場合、膜の部分的な剥離やクラックが発生するという課題があった。これは、記録層との付着力が弱いために、初期化や環境変化による膨張収縮によって生じると考えられる。

【0011】本発明は上記従来の課題を解決するもので、繰り返し記録消去性能が良好で、環境変化に強い光学式情報記録媒体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明における光学式情報記録媒体は、記録層の少なくとも一方の側に前記記録層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、SiまたはGeの窒化物を主成分とする保護層を設け、記録層とこの保護層の少なくとも一方との界面付近での窒素の含有率を、当該保護層の平均的な窒素の含有率よりも少なくしている。

【0013】また、本発明における別の光学式情報記録媒体は、記録層の少なくとも一方の側に前記記録層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、またはSiまたはGeの何れかの窒化物を主成分とする保護層を設け、この保護層の少なくとも一方と記録層との界面付近での窒素の含有率が連続的に変化する構成、または、窒素の含有率が異なる複数の薄膜で構成し、この保護層の中で記録層に接する部分の窒素の含有率を少なくしている。

【0014】一方、本発明における光学式情報記録媒体の製造方法は、記録層の少なくとも一方の側に前記記録

層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、SiまたはGeの何れかの窒化物を主成分とする保護層を、保護層の主成分またはその窒化物からなるターゲットを用い、希ガスと窒素成分を有するガスの混合ガス中で反応性スパッタにより成膜し、前記保護層の少なくとも一方の形成において、記録層との界面付近で一時的にスパッタ電力を大きくする、または、一時的に混合ガス中の窒素成分を有するガスの割合を少なくするの何れかを行なうものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光学式情報記録媒体及びその製造方法について、図面を参照しながら説明する。

【0016】（実施の形態1）図1は、本発明の光学式情報記録媒体の一実施態様における光学式情報記録媒体の断面図である。本実施の形態の光学式情報記録媒体は中心孔を有し、溝幅約0.7 $\mu\text{m}$ 、ピッチ約1.5 $\mu\text{m}$ の螺旋状の案内溝2を具備した円盤状のポリカーボネート製透明基板1上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>を含み膜厚約100nmの下引層3、Ge-Nを含み膜厚約20nmの保護層4、Ge-Sb-Te合金薄膜からなり膜厚約20nmの記録層5、ZnS-SiO<sub>2</sub>を含み膜厚約30nmの上引層6、Al合金で膜厚約150nmの反射層7を、それぞれスパッタリングによって形成し、その上に接着剤8を介して保護基板9を設けたものである。

【0017】下引層3及び上引層6は、ZnS、SiO<sub>2</sub>を混合した材料の焼結体をターゲットとし、Arガスを用いてスパッタリングによって形成したものである。このとき、ターゲットは直径60mm、厚さ6mmであり、スパッタリングは圧力2mTorr、放電電力500Wの高周波マグネトロンスパッタリングであった。

【0018】また、記録層5は、所定の組成割合のGe-Sb-Teの焼結体をターゲットとして、下引層3と同様の方法で形成した。

【0019】保護層4は、Geをターゲットとして、まず、ArガスとN<sub>2</sub>ガスを1:1の割合で成膜装置内に導入し、圧力10mTorr、放電電力500Wの高周波マグネトロンスパッタリングで成膜を開始し、約15nm形成された時点で成膜を続けながら、放電電力を1kWに切り替えて残りの約5nmを形成した。

【0020】オージェ電子分光法(AES)等の分析の結果、保護層4の放電電力500Wで形成した部分は窒素の含有率が約50%であり、放電電力1kWで形成した部分は窒素の含有率が約30%であった。実施の形態1の光学式情報記録媒体を媒体Aと呼ぶ。

【0021】（実施の形態2）図2は、本発明の光学式情報記録媒体の他の実施態様における光学式情報記録媒体の断面図である。本実施の形態の光学式情報記録媒体は実施の形態1と同様に、中心孔を有し、溝幅約0.7 $\mu\text{m}$ 、ピッチ約1.5 $\mu\text{m}$ の螺旋状の案内溝2を具備し

た円盤状のポリカーボネート製透明基板1上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>を含み膜厚約100nmの下引層3、Ge-Nを含み膜厚約20nmの保護層4'、Ge-Sb-Te合金薄膜からなり膜厚約20nmの記録層5、ZnS-SiO<sub>2</sub>を含み膜厚約30nmの上引層6、Al合金で膜厚約150nmの反射層7を、それぞれスパッタリングによって形成し、その上に接着剤8を介して保護基板9を設けたものであるが、保護層4'は、Geをターゲットとして、まず、ArガスとN<sub>2</sub>ガスを1:1の割合で成膜装置内に導入し、圧力10mTorr、放電電力500Wの高周波マグネトロンスパッタリングで成膜を開始し、約15nmの第1層4-1を形成した時点でシャッターにより成膜を一時的に停止した後、放電電力を1kWにして約5nmの第2層4-2を形成したものである。この実施の形態2の光学式情報記録媒体を媒体Bと呼ぶ。

【0022】また、比較のために媒体Aと同様の構造で保護層4を全て放電電力500Wで成膜した点、即ち保

護層4の記録層5との界面付近でも窒素の含有率が中心部と同様に約50%である点のみ異なる媒体Cを作成し、媒体A、媒体B、媒体C及び図3に示した従来の媒体を初期化した後、耐環境性試験及びオーバーライト特性試験を行った結果を(表1)に示す。

【0023】但し、耐環境性試験は、90℃80%RHに保たれた恒温恒湿槽中に500時間放置した後の剥離及びクラックの有無によって良否を判定した。また、オーバーライト特性試験は、A~C及び従来例の光学式情報媒体を回転させ、線速度6m/secで、波長680nmのレーザ光と開口数0.6の対物レンズとを有する光学系を用いて、PWM記録で最短記録マーク3Tがマーク長0.6μm、ビット長0.4μmとなるの信号の3T信号と11T信号とを交互に繰り返しオーバーライトした際の、3T信号のC/N比が50dB以上であるオーバーライト回数で判定した。

【0024】

【表1】

媒体	耐環境性	オーバーライト特性
A	○	○
B	○	○
C	×	○
従来例	○	×

なお、表中の記号の意味は以下の通りである。

耐環境性 ○: 90℃80%RH500時間で剥離及びクラックなし  
 ×: 90℃80%RH500時間で剥離またはクラックあり  
 オーバライト特性 ○: 10万回のオーバーライトでC/N≥50dB  
 ×: 10万回のオーバーライトでC/N<50dB

【0025】(表1)から明らかなように、媒体A、媒体Bは耐環境試験による剥離やクラックの発生がなく、オーバーライト特性も良好であるのに対して、媒体Cはオーバーライト特性は良好であったが、耐環境試験の結果、剥離が発生し、従来例では耐環境試験による剥離は良好であったが、オーバーライト特性ではC/得ぬが低下した試験結果が得られた。

【0026】つまり、媒体A及び媒体Bは、保護層4の記録層5との界面付近の窒素の含有量を少なくすることによって、耐環境性とオーバーライト特性がともに良好な光学式情報記録媒体となっている。

【0027】なお、上記各実施の形態の説明において、保護層の記録層との界面付近の窒素の含有量を少なくするために、保護層の成膜時の放電電力を該当する部分で大きくしたが、ArガスとN<sub>2</sub>ガスの混合比を変えてN<sub>2</sub>ガスの割合を少なくしても良い。また、保護層は、記録層のどちらか一方だけに設けても良いし、両側に設けても良い。さらに、下引層や上引層を保護層で置き換えることもできる。

【0028】上記実施の形態の説明では記録層として、Ge-Sb-Te合金薄膜を用いたが、レーザ光等の照

射による熱を利用して情報を記録するものであれば、他の記録層材料を用いた場合でも本発明は有効である。

【0029】反射層の材料もAu等、他の金属を用いてもよいし省略することもできる。また、上記実施の形態の説明では、保護層の材料として、Ge-Nを用いたが、記録層を構成する元素の内少なくとも1つの元素、Siの窒化物を用いても良く、さらに、酸素等のガス元素またはCr、Al等の非ガス元素等の若干の添加物を加えることも可能である。

【0030】

【発明の効果】以上のように本発明は、耐環境性とオーバーライト特性がともに優れた光学式情報記録媒体及びその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の光学式情報記録媒体の断面図

【図2】本発明の第2の実施形態の光学式情報記録媒体の断面図

【図3】従来の一般的な光学式情報記録媒体の断面図

【符号の説明】

1, 10 透明基板

(5)

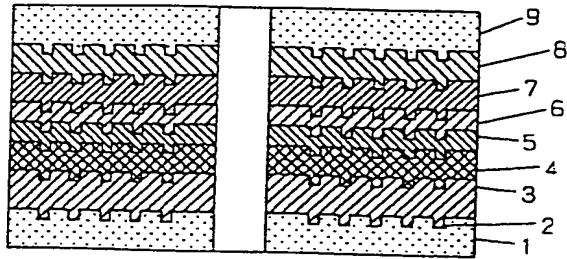
特開平10-289478

8

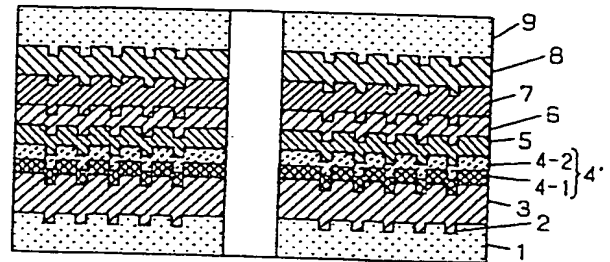
2, 11 案内溝  
3, 12 下引層  
4, 4' 保護層  
5, 13 記録層

6, 14 上引層  
7, 15 反射層  
8, 16 接着剤  
9, 17 保護基板

【図1】



【図2】



【図3】

